Der Abbau der ε-Truxillsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hans Buschmann

aus Bützow i. M.

Rostock

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

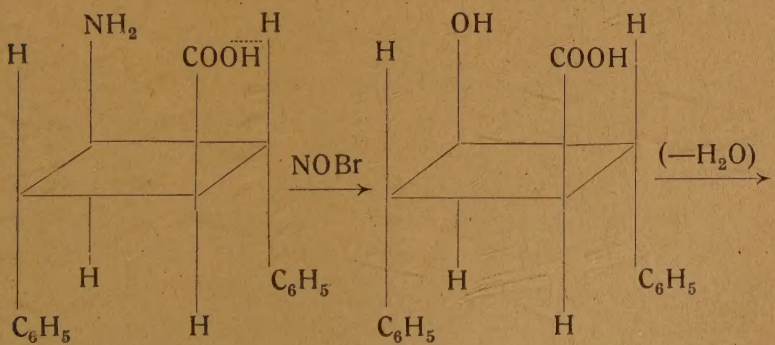
1928

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

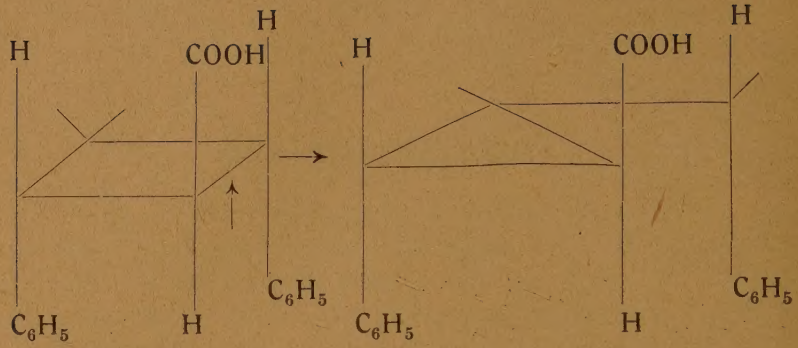
Meinen lieben Eltern.

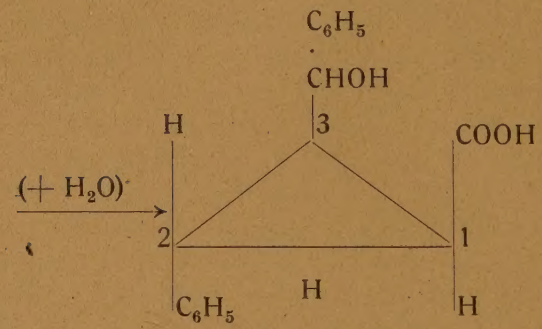
Theoretischer Teil.

Stoermer und Schmidt[1]) erhielten beim Behandeln der 2ᵗ, 4ᵗ-Diphenyl-3ᶜ-amino-cyclobutan-1ᶜ-carbonsäure mit salpetriger Säure einen Körper, den sie für eine Diphenyloxycyclobutancarbonsäure ansahen. In vorliegender Arbeit wurde nun die Aminosäure nicht mit salpetriger Säure, sondern mit ätherischer Nitrosylbromidlösung nach dem von Stoermer und Schenck[2]) ausgearbeiteten Verfahren behandelt. Dabei entstand in der Hauptsache ein Lakton vom Smp. 112°, das auch von Stoermer und Pansegrau[3]) aus der 2ᵗ, 3ᵗ-Diphenyl-4ᶜ-aminocyclobutan-1ᶜ-carbonsäure auf demselben Wege erhalten wurde; daneben bildete sich in geringer Menge die zugehörige Oxysäure, die ebenfalls von Pansegrau erhalten wurde und auch mit der von Schmidt erhaltenen identisch ist. Die merkwürdige Tatsache, daß aus einer Truxill- und Truxinsäure dasselbe Lakton bzw. Oxysäure entsteht, wird dadurch erklärt, daß in beiden Fällen Ringverengerung des Cyclobutanringes zum Cyclopropanring erfolgt. Die Entstehung der Oxysäure aus der Aminosäure kann dann folgendermaßen formuliert werden:



[1]) Stoermer und Schmidt, B. 58, 2716 (1925).
[2]) Stoermer und Schenck, B. 60, 2566 (1927).
[3]) Stoermer und Pansegrau, B. 60, 2588 (1927).





Die entstehende 3^c-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^e-carbonsäure ist zur Unterscheidung von den sieben anderen theoretisch möglichen Formen als Oxysäure II b bezeichnet worden[3a].

Außer Lakton und Oxysäure entstand beim Abbau noch der Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien:

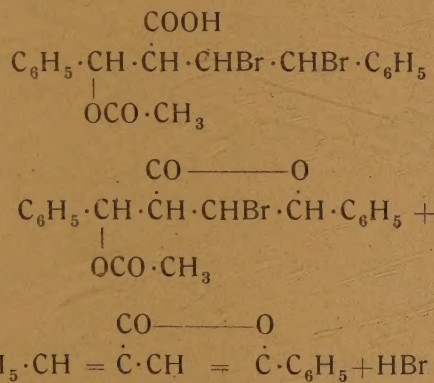
$$C_6H_5CH = CH - CH = CHC_6H_5,$$

den man sich aus dem Lakton durch Verlust von CO_2 hervorgegangen denken kann und der auch beim Abbau anderer Truxill- und Truxinsäuren beobachtet worden ist.

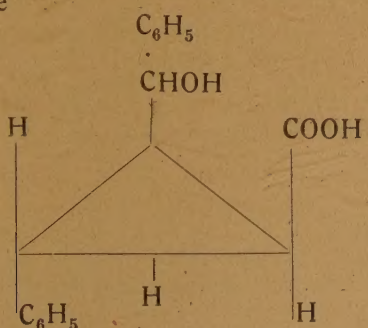
Nach Behandeln der beim Abbau enstehenden Säure mit Essigsäureanhydrid wurde einmal eine ungesättigte Säure erhalten, die bei 145/49° schmolz und anfangs für eine der vier möglichen isomeren Dibenzalpropionsäuren gehalten wurde. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab nämlich einen Wert von 227 (Dibenzalpropionsäure = 250) und außerdem gab die ungesättigte Säure ein Dibromid,

[3a] vgl. B. 60, 2566 (1927).

das, mit Soda behandelt, in einen gelben, sodaunlöslichen Körper überging, der das bekannte Benzalphenylcrotonlakton zu sein schien. Beim Abbau der α-Truxillsäure hatte Herr cand. chem. Keller jedoch auf demselben Wege einen Körper erhalten, der sich mit der unten beschriebenen Acetylverbindung identisch erwies. Da nun die erhaltene Säure dieselben Eigenschaften aufweist wie die Acetylverbindung, nämlich Benzaldehyd- und Essigsäureabspaltung in alkalischer Lösung, muß angenommen werden, daß sich auch hier die Acetylverbindung gebildet hat. Infolge der Essigsäureabspaltung wird bei der Titration ein zu hoher Verbrauch an Lauge gefunden, daher das zu niedrige Molekulargewicht. Die Entstehung des Benzalphenylcrotonlaktons aus dem Dibromid durch Soda kann wohl folgendermaßen formuliert werden:



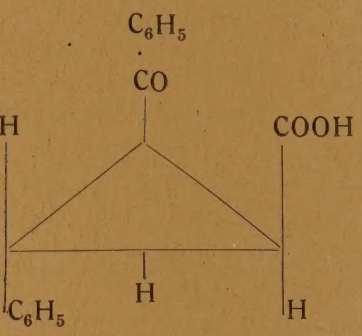
Von der beim Abbau erhaltenen Benzoxylphenylcyclopropancarbonsäure



(IIb)

ist infolge des die Hydroxylgruppe tragenden asymmetrischen Kohlenstoffatoms noch eine zweite stereoisomere Form möglich, die von Schenck beim Abbau der γ-Truxillsäure erhalten wurde (II a).[4] Hebt man nun das asymmetrische C-Atom durch Überführung der sekundären Carbinolgruppe in die Ketogruppe auf, so muß in beiden Fällen dieselbe Ketonsäure entstehen. Die Oxysäure II b wurde nun in den Methylester übergeführt und dieser dann oxydiert. Der erhaltene Ketonsäuremethylester erwies sich nun in der Tat identisch mit dem von Schenck aus Oxysäure-IIa-Methylester durch Oxydation erhaltenen.[5])

Oxydiert man die Oxysäure selbst, so gelangt man zu folgender Ketonsäure:



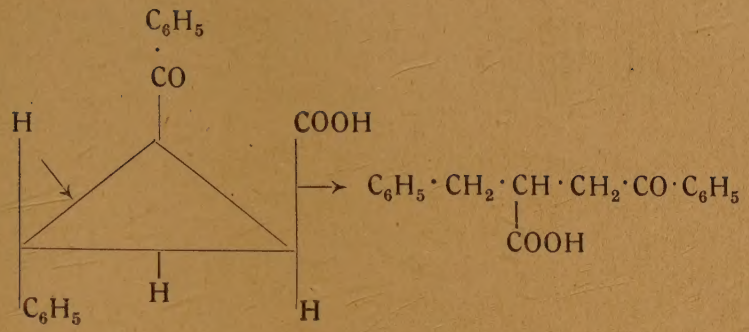
Da die Ketonsäure bereits von Kohler und seinen Mitarbeitern auf anderem Wege[6]) dargestellt worden ist, ist somit auch die Richtigkeit obiger Formel erwiesen. Besonders bewiesen wurde die Konstitution der Ketonsäure noch durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Bariumsulfat, wobei unter Ringsprengung die α-Phenacylhydrozimtsäure entstand, die auf demselben Wege auch aus den anderen stereoisomeren Ketonsäuren erhalten worden ist:

---

[4]) Stoermer und Schenck, loc. cit. S. 2581.

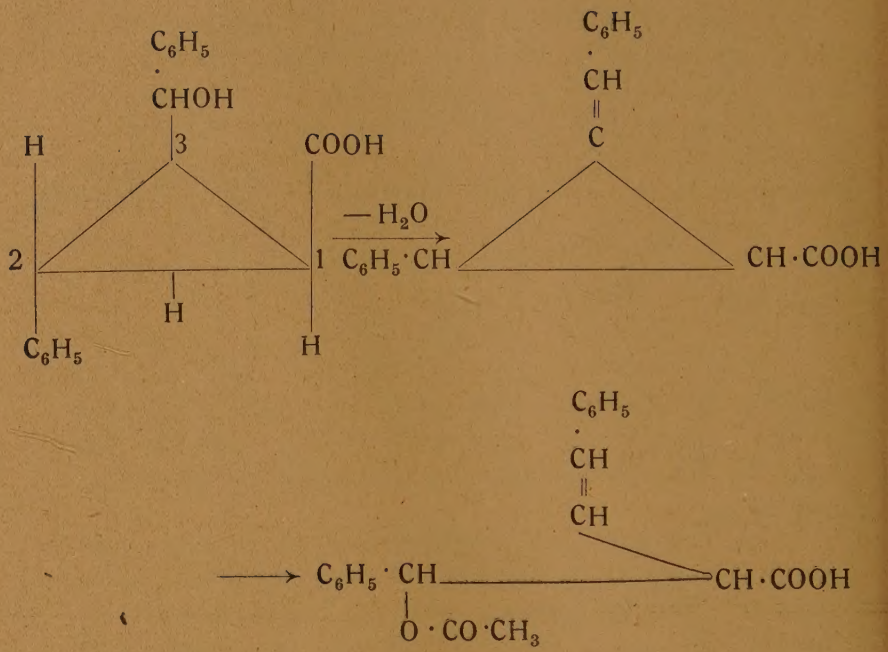
[5]) Stoermer und Schenck, loc. cit. S. 2582.

[6]) Kohler, Journ. Am. chem. Soc. 41, 1093 (1919), C 1919, III, 793.



Nach dem Verfahren von Wolff sollte versucht werden, die CO-Gruppe über das Semicarbazon in die CH_2-Gruppe überzuführen. Es wurde jedoch (trotz Erhitzen auf 200° 18 Stunden lang) das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Die Oxysäure II b wurde nun weiterhin mit einem Gemisch von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Hierbei entstand nicht, wie man eigentlich erwarten sollte, das Lakton II b, sondern eine ungesättigte Säure, die, wie sich bald herausstellte, der Acetylester einer Oxysäure war. Beim Behandeln mit Soda und Alkalien (in der Hitze) erleidet sie nämlich eigentümlicherweise eine vollkommene Spaltung, und zwar in Benzaldehyd, β-Benzalpropionsäure und Essigsäure. Zur Bindung der beiden entstandenen Säuren sind 2 Mol Alkali notwendig, was auch durch eine Titration bestätigt werden konnte. Die Säure lagert nun äußerst leicht 1 Mol Wasserstoff katalytisch an die Doppelbindung an und wird dadurch soweit stabilisiert, daß sie keinen Benzaldehyd mehr abspaltet, wohl aber kann der Acetylrest durch Soda entfernt werden. Durch Oxydation der so entstehenden Oxysäure wurde ein Keton erhalten. Hieraus muß gefolgert werden, daß sich intermediär eine β-Ketonsäure gebildet hat, die durch CO_2-Abspaltung sofort in das Keton übergegangen ist. Es steht also die Oxygruppe, mithin auch die Acetoxygruppe, in β-Stellung zum Carboxyl. Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß der Cyclopropanring aufgerissen ist, und zwar wird folgende Formulierung der Aufspaltung allen Erscheinungen gerecht:



oder: $C_6H_5 \cdot CH(OCOCH_3) \cdot CH(COOH) \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$.

Es würde also zunächst Wasserabspaltung unter Bildung einer semicyklischen Doppelbindung eintreten, dann Anlagerung von Essigsäure, und zwar geht das Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom 3 und der Essigsäurerest an 2.

Die Spaltung der Acetoxysäure würde nun folgendermaßen zu formulieren sein:

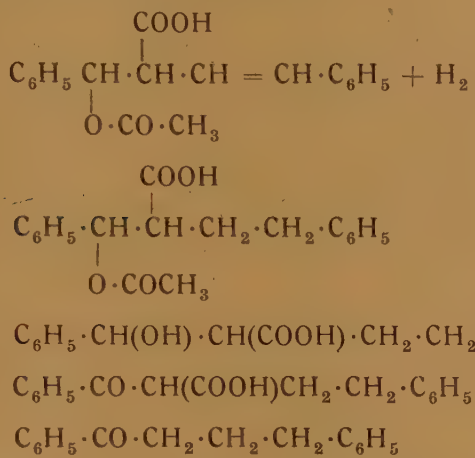
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \qquad + H\ OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \longrightarrow\ C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH \cdot CH = CH\ C_6H_5 + CH_3\ COOH \end{array}$$

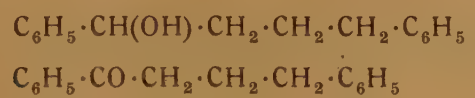
$$\longrightarrow\ C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2COOH$$ (β-Benzalpropionsäure).

Es ist wohl anzunehmen, daß die Abspaltung des Benzaldehyds in erster Linie auf die Doppelbindung zurückzuführen ist, da nach deren Aufhebung die Spaltung nicht mehr erfolgte.

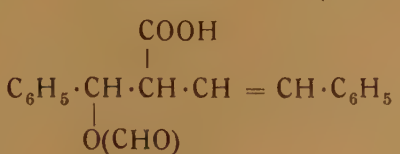
Die Bildung des oben erwähnten Ketons wäre nun folgendermaßen zu formulieren:



Durch eine Synthese konnte erwiesen werden, daß dem Keton auch tatsächlich die angegebene Konstitution zukommt. Es wurde zunächst aus Phenylpropylbromid und Benzaldehyd das entsprechende Carbinol hergestellt, durch dessen Oxydation dann das Keton entstand, das völlig identisch war mit dem durch Abbau gewonnenen.



Behandelt man die Oxysäure II b mit einem Gemisch von Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man die der Acetoxysäure entsprechende Formyloxysäure:

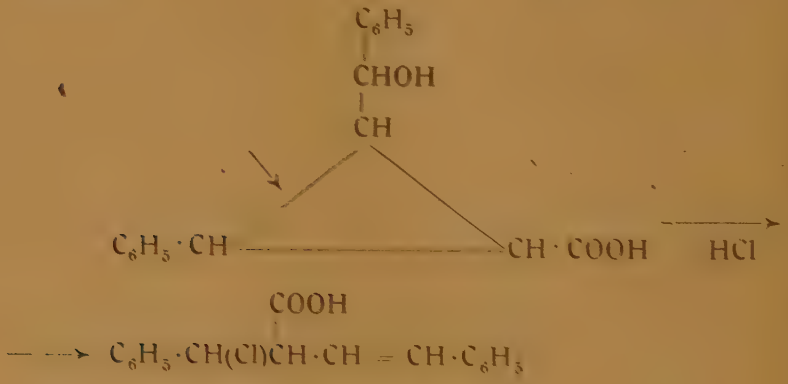


Auch sie spaltet unter dem Einfluß von Alkalien Benzaldehyd ab.

Weiterhin gelang die Aufsprengung des Cyclopropanringes bei der Oxysäure II b mit Hilfe von ätherischer Salzsäure. Die so entstehende gechlorte Säure liefert nun beim Behandeln mit Soda in der Kälte z. T. den Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5.$$

Hieraus lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen: 1. muß sich das Chloratom in β-Stellung zum Carboxyl befinden, 2. muß der Cyclopropanring so aufgespalten sein, daß die beiden Phenyle je am Ende der Kohlenstoffkette stehen. Die Reaktion läßt sich also folgendermaßen formulieren:



Ringsprengung und Anlagerung der Säure verlaufen also in derselben Weise wie bei der Acetylverbindung. Die Konstitution der gechlorten Säure konnte dadurch noch besonders erhärtet werden, daß es gelang, sie durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in die α-Benzyl-β-Benzalpropionsäure überzuführen:

$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(COOH)CH = CH\,C_6H_5$$

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)\,CH = CH\,C_6H_5$$

Wie bereits erwähnt, liefert die gechlorte Säure mit Soda Diphenylbutadien, sie erleidet aber außerdem mit

Soda und Alkalien noch zwei weitere Umwandlungen: 1. spaltet sie wie die Acetyl- und Formylverbindung Benzaldehyd ab, und 2. bildet sie unter Rückbildung des Cyclopropanringes und Wasseranlagerung die Oxysäure II b zurück.

Diese Erscheinungen lassen sich nun folgendermaßen formulieren:

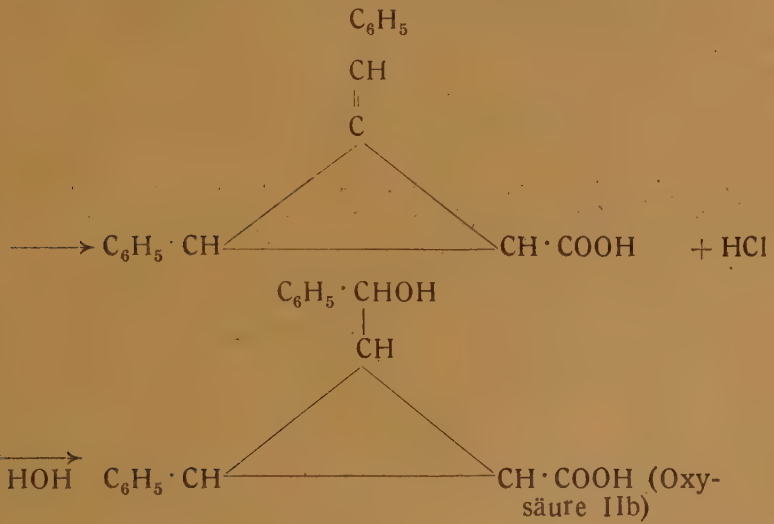
1. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(COOH)\,CH = CH \cdot C_6H_5$

$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5 + CO_2 + HCl$

2. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(COOH)\,CH = CH \cdot C_6H_5 + H_2O$

$\dashrightarrow C_6H_5 \cdot CHO + C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH? + HCl$

3. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH(COOH) \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$



Ein ähnliches Verhalten, wie hier die Oxysäure, zeigt die entsprechende Ketonsäure. Auch bei ihr wird der Cyclopropanring durch Salzsäure an derselben Stelle aufgerissen und die gebildete β-Chlorketonsäure kann unter bestimmten Bedingungen wieder in das Cyclopropanderivat zurückverwandelt werden, wie schon von Kohler und seinen Mitarbeitern festgestellt wurde.[7])

[7]) Kohler, Journ. Am. chem. Soc. 41, 1093 (1919), C. 1919, III, 793.

Beschreibung der Versuche.

1. Ammoniumsalz der ε-Truxillsäure.

ε-Truxillsäure wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung ein Strom von getrocknetem Ammoniakgas bis zur starken Sättigung durchgeleitet. Schon während des Durchleitens scheidet sich das Salz aus und wird nach etwa einstündigem Stehenlassen abfiltriert.

2. Trockene Schmelze des Ammoniumsalzes.

5—6 g Ammoniumsalz wurden in einem Reagenzglas festgestampft und 2½ bis 3 Stunden im Ölbade auf 215 bis 220° erhitzt. Die Schmelze wurde dann in einen Mörser gegossen und nach dem Erstarren fein pulverisiert. Das Pulver wurde mit verdünnter Sodalösung übergossen und der sodalösliche Anteil vom Diamid abfiltriert. Nach Ansäuern der Sodalösung fiel ein Gemisch von ε-Säure und Amidsäure aus, worin nach Abfiltrieren und Trocknen der Gehalt an Amidsäure titrimetrisch bestimmt werden konnte. Das Säuregemisch wurde dann direkt auf Aminosäure verarbeitet.

3. Titration des Säuregemisches.

Das Gemisch wurde in Alkohol gelöst und mit n/10 Na OH titriert.

0,2580 g Subst. 12,15 ccm n/10 Na OH

Gehalt an Amidsäure 60,3 %.

Bei der Aufarbeitung der trockenen Schmelze wurde zuweilen auch weniger Amidsäure gefunden. Durchschnittlich ergab sich: Amidsäure 40 %, ε-Säure 30 %, Diamid 25 %.

4. Halbseitige Verseifung des Diamids.

20 g Kalihydrat wurden in 160 ccm Alkohol gelöst, dann 40 g Diamid hinzugegeben und 1½ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und vom unangegriffenen Diamid abfiltriert. Dann wird angesäuert und der ausgefällte Niederschlag noch einmal in Soda gelöst, wobei noch ein Teil Diamid ungelöst zurückbleibt. In dem durch Salzsäure ausgefällten Gemisch (Amidsäure + ε-Säure) wurde der Gehalt an Amidsäure wie oben durch Titration bestimmt.

0,2056 g Subst. 9,9 ccm n/10 Na OH
Gehalt an Amidsäure 56,5 %.

Die Durchschnittsausbeute an Amidsäure betrug ca. 55—60 %.

5. Abbau der 2^t, 4^t-Diphenyl-3^c-amino-cyclobutan-1^c-carbonsäure.

20 g Aminosäure[8]) wurden in Kältemischung trocken mit einer ebenfalls stark gekühlten ätherischen NO Br-Lösung (hergestellt durch ½stündiges Durchleiten von NO durch eine Lösung von 15 g Brom in 100 ccm gewöhnlichem Äther) portionsweise unter Umschütteln versetzt, bis alle Aminosäure in Lösung gegangen war, was nach ca. 2 Stunden der Fall war. Bei der Reaktion wurden 11 g Brom verbraucht statt der berechneten Menge von 6 g. Der Äther wurde dann mit verdünnter Bisulfitlösung zur Entfernung des Broms durchgeschüttelt und zur Aufnahme der gebildeten Säuren mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt (B). Die rötlich-gelbe ätherische Lösung (A) wird nach kurzem Trocknen über $CaCl_2$ eingeengt und scheidet beim Abkühlen das in Äther nicht leicht lösliche Lakton II b kristallinisch ab. Nach einigen Stunden hat sich die Kristallisation vervollständigt, die Kristalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit etwas Äther nachgewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus

[8]) Stoermer und Schmidt, B. 58, 2716 (1925).

Benzol-Petroläther schmilzt das Lakton bei 112°. Die harzigen, gelben Mutterlaugen wurden mit 10 %igem alkoholischem Kali erwärmt und mit Wasser verdünnt. Der sich hierbei ausscheidende Körper wurde mit Äther ausgeschüttelt und schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 152°. Mischprobe mit synthetischem Diphenylbutadien ergab keine Depression. Es ist also der Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien. Aus der alkalischen Lösung fiel durch Ansäuern ein harziges Säuregemisch aus, woraus keine festen Anteile mehr isoliert werden konnten.

Die Sodalösung (B) wurde zwecks Entfernung des mitgerissenen Laktons noch einmal ausgeäthert, dann angesäuert und die Säuren mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers (C) wurde der Rückstand mit Essigsäureanhydrid einmal kurz aufgekocht, das Reaktionsgemisch mit verdünnter Sodalösung (E) behandelt und die sodaunlöslichen Anteile mit Äther entfernt (D). Aus der ätherischen Lösung (D) konnte nach Umkristallisieren eine weitere Menge Lakton II b gewonnen werden. Auf diese Weise konnte eine Trennung der Oxysäure II b von der ungesättigten Säure, die sich in der Lösung E befand, herbeigeführt werden.

6. Vermeintliche isomere Dibenzalpropionsäure.

F. 145/49°.

Nach Entfernung des Laktons wurde die Sodalösung E nunmehr angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers und mehrtägigem Stehen wurde die harzige Substanz mit etwas Benzol verrieben auf einer Tonplatte abgepreßt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz die hierbei gewonnene Säure bei 145/49°. Wie sich nach Abschluß dieser Arbeit herausstellte, ist die erhaltene Säure nicht eine isomere Dibenzalpropionsäure, sondern die unter 10 beschriebene Acetylverbindung, was durch den beim Kochen mit Sodalösung auftretenden Benzaldehydgeruch nachgewiesen wurde.

Molekulargewichtsbestimmung:
0,1730 g Subst. wurden gelöst in 10,1 ccm n/10 K OH

und mit 2,5 ccm n/10 H Cl zurücktitriert, verbraucht also 7,6 ccm n/10 K OH.

gef. Mol.-Gew. = 227.

Bromtitration:

0,1121 g Säure wurden in Chloroform gelöst und mit einer Brom-Chloroform-Lösung titriert, die pro ccm 0,036 g Brom enthielt. Nach Zufließenlassen von 2 ccm dieser Lösung blieb die Gelbfärbung bestehen, was einer Addition von etwa 2 Atomen Brom an die Doppelbindung entspricht. Nach Verdunsten des Chloroforms blieb das entstandene Dibromid harzig zurück.

Übergießt man das Dibromid mit verdünnter Sodalösung, so tritt zunächst Lösung ein, beim Erwärmen fällt jedoch ein gelber Niederschlag aus, der durch Ausschütteln mit Äther von der Sodalösung getrennt wurde. In der Sodalösung befinden sich noch geringe Anteile nicht weiter untersuchter Säuren. Nachdem der Äther verdunstet war, wurde der gelbe Körper aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz bei 135—145°, eine Mischprobe mit Benzalphenylcrotonlakton schmolz bei 142—50°, während der Schmelzpunkt des reinen Laktons bei 152° liegt. Es scheint also, daß hierin das schon bekannte gelbe Crotonlakton vorliegt.

7. Isomere 3^c-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure. (Oxysäure II b.)

F. 167/68°.

Das Lakton II b wurde in 10 %igem alkoholischem Kali gelöst, und die Lösung 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und angesäuert. Die ausgefällte Säure schmolz bei 167/68° unter Aufschäumen.

Der Methylester wurde mit Hilfe von Diazomethan hergestellt und schmolz bei 85/86°.

8. 3^c-Benzoyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Ketonsäure II).

F. 174/75°.

2 g CrO_3 wurden in 20 ccm Eisessig in der Hitze gelöst. Nach dem Erkalten wurden 4 g Oxysäure II b hinzugegeben und einmal kurz aufgekocht. Dann wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers wurde die Ketonsäure einmal aus Benzol umkristallisiert.

Der Ketonsäuremethylester wurde analog erhalten durch Oxydation des Oxysäuremethylesters und schmolz bei 93°.

Das Semicarbazon wurde dargestellt durch mehrstündiges Kochen der Ketonsäure mit Semicarbazidhydrochlorid + Natriumacetat in alkoholischer Lösung. Dann wurde einmal filtriert und das Semicarbazon mit Wasser ausgefällt. F. 194/95°.

9. Spaltung der Ketonsäure II durch katalytische Hydrierung (α-Phenacylhydrozimtsäure F. 172°).

1 g Ketonsäure wurde in Soda gelöst und in einer Schüttelente unter Zusatz von Palladium-Bariumsulfat 1½ Stunden hydriert. Während des Abfiltrierens vom Katalysator schied sich das Natriumsalz der α-Phenacylhydrozimtsäure ab. Aus letzterem wurde durch Zersetzen mit H Cl eine Säure gewonnen, die unscharf schmolz, und die durch Auskochen mit wenig Benzol weiter gereinigt wurde. Aus dem Filtrat der ersten Fraktion wurde durch Zusatz von konzentrierter Natronlauge eine weitere Menge Natriumsalz ausgefällt. Umkristallisiert aus Äthylalkohol ergab die Säure einen Schmelzpunkt von 172/73° und der Mischschmelzpunkt mit α-Phenacylhydrozimtsäure gab keine Depression.

10. α,δ-Diphenyl-α-acetoxy-γ-buten-β-carbonsäure.

F. 150/51°.

Die Oxysäure II b wurde in Eisessig gelöst und tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt (1 Tropfen H_2SO_4 pro ccm Eisessig) und das Gemisch eine Nacht stehen

gelassen. Es wird dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhält man eine in Nadeln kristallisierende Säure vom Schmelzpunkt 150/51°, die Permanganat sofort entfärbt; eine Lösung von Brom in Chloroform wird jedoch erst nach längerer Zeit entfärbt.

Analyse:

10,060 mg Subst. 27,164 mg CO_2; 5,624 mg H_2O
$C_{19}H_{18}O_4$ (310) Ber.: C = 73,45 %; H = 5,8 %
Gef.: C = 73,5 %; H = 6,24 %.

Titration der Säure:

Die Substanz wurde in einer bestimmten Menge K OH gelöst und durch Kochen im Wasserstoffstrom der Benzaldehyd abdestilliert. Er wurde als Semicarbazon nachgewiesen. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Kalilauge mit n/10 H Cl zurücktitriert. Aus der neutralen Lösung wurde durch Ansäuern die Phenylisocrotonsäure ausgefällt. Nach Ausäthern und Umkristallisieren aus Äther-Petroläther schmolz die Säure bei 85/86° und konnte durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden.

0,2485 g Subst. gelöst in 21,2 ccm n/10 K OH
zurücktitriert mit 5,2 ccm n/10 H Cl
verbraucht also 16,0 ccm n/10 K OH.

Zur Bindung der aus 0,2485 g Acetylverbindung entstehenden Phenylisocrotonsäure und Essigsäure werden theoretisch 2 Mol = 15,85 ccm n/10 K OH benötigt.

11. α,δ-Diphenyl-α-acetoxy-butan-β-carbonsäure.

Die Acetylverbindung wurde, gelöst in Alkohol, mit Palladium-bariumsulfat in einer Schüttelente hydriert. Bereits nach einigen Minuten ist 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Der nach Abdestillieren des Alkohols hinterbliebene Rückstand blieb ölig und war auf keine Weise fest zu bekommen.

12. α,δ-Diphenyl-α-oxybutan-β-carbonsäure.
F. 112°.

Das durch katalytische Hydrierung gewonnene Öl wurde in Soda gelöst und zwecks Verseifung auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Ansäuern mit H Cl ausgefällte Säure wurde abfiltriert und längere Zeit im Trockenschrank bei 70—75° getrocknet und schmolz nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 112°. Sie bildet ein schwer lösliches Natriumsalz.

13. α,δ-Diphenyl-α-ketobutan (1,4-Diphenyl-butanon-1).
F. 55/56°.

Die Oxysäure wurde mit Eisessig + $Cr\,O_3$ in der Hitze oxydiert, das Reaktionsgemisch mit H_2O verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt. In die Sodalösung ging nur eine geringe Menge nicht näher untersuchter Anteile hinein. Nach Abdunsten des Äthers war das gebildete Keton zunächst ölig, wurde aber dann durch Stehen in einer Kältemischung fest und schmolz nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 55/56°.

Das Semicarbazon wurde dargestellt durch 1½stündiges Kochen des Ketons mit überschüssigem Semicarbacidhydrochlorid + Natriumacetat in alkoholischer Lösung. Nach Verdünnen mit Wasser fällt das gebildete Semicarbazon zunächst ölig aus und wird nach längerem Stehen fest. Umkristallisiert aus Methylalkohol schmilzt es bei 125/26°.

N-Bestimmung:

5,097 mg Subst. 0,653 ccm N (22°, 760 mm)
$C_{17}\,H_{19}\,O\,N_3$ (281,17) Ber.: 14,94 % N
Gef.: 14,45 % N.

14. α,δ-Diphenyl-α-oxybutan.[9])
F. 45/46°.

Aus 20 g Phenylpropylbromid[10]), gelöst in 50 g absolutem Äther, und 2,2 g Magnesium wurde das Phenyl-

[9]) Der Alkohol ist soeben dargestellt von Kuhn und Winterstein, Helv. chim. acta XI, 130 (1928), aber nur als Öl beschrieben.
[10]) B. 43, 178 (1910).

propylmagnesiumbromid hergestellt. Nach Entfernen des überschüssigen Magnesiums wurde zur ätherischen Lösung eine Lösung von 10 g Benzaldehyd in 30 g absolutem Äther unter Wasserkühlung zutropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt ist eine graue harzige Masse, die mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Dann wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und dann kurz einmal über $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wurde im Vakuum bei 4 mm zweimal destilliert. Das erste Mal wurden die Fraktionen 50—110° und 110—170° (Hauptmenge bei 165—170°) aufgefangen. Letztere Fraktion wurde noch einmal destilliert, und zwar von 100—170° und 170—183° (Hauptmenge bei 180—183°). Nach längerem Stehen in Eis erstarrte letzteres Destillat, enthielt aber noch ölige Anteile. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man das Carbinol in glänzenden, verfilzten, weichen Nadeln vom Schmelzpunkt 45/46°.

Durch Oxydation mit Eisessig + CrO_3 wurde das unter 13 beschriebene Keton sofort in festem Zustande erhalten. Sowohl Keton als Semicarbazon wurden durch Mischschmelzpunkt miteinander verglichen und erwiesen sich identisch. Bei der Oxydation entstand neben dem Keton noch ein bei 115—130° schmelzender und in Petroläther unlöslicher Körper, der nicht weiter untersucht wurde.

Gibt man die ätherische Lösung der Magnesiumbromverbindung zur Aldehydlösung, so verläuft die Reaktion abnorm und man erhält nach zweimaliger Destillation direkt das Keton. Jedoch sind in der Literatur Fälle bekannt, wo bei Anwesenheit von überschüssigem Aldehyd Ketone erhalten wurden.[11])

15. α,δ-Diphenyl-α-formyloxy-γ-buten-β-carbonsäure.
F. 157/58°.

Oxysäure II b wird in Ameisensäure gelöst und pro ccm Lösung 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Schon nach einigen Minuten beginnt sich ein weißer Nieder-

[11]) Houben-Weyl, 2. Aufl., IV, 804.

schlag auszuscheiden, der sich beim Stehen über Nacht vervollständigt. Dann wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt die Säure bei 157/58° unter Gelbfärbung.

Analyse:

0,1188 g Subst. 0,3163 g CO_2 0,0582 g H_2O

$C_{18}H_{16}O_4$ (296,13); Ber.: C = 72,9 %; H = 5,44 %

Gef.: C = 72,62 %; H = 5,48 %.

16. α,δ-Diphenyl-α-chlor-γ-buten-β-carbonsäure.

F. 155/56°.

Durch eine Suspension von 7 g Oxysäure II b in 75 ccm Äther wurde unter Kühlung Salzsäuregas eine Dreiviertelstunde hindurchgeleitet. Die nunmehr klare, mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung wurde noch eine Nacht stehen gelassen. Dann wurde die ätherische Lösung zwecks Entfernung des Chlorwasserstoffs mit Wasser durchgeschüttelt und eingeengt. Auf Zusatz von Petroläther fällt die Hauptmenge der Säure in reinem Zustande aus. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch weitere Anteile gewinnen. Permanganat in Soda wird sofort entfärbt, jedoch Brom in Chloroform nicht oder erst nach längerer Zeit.

Analysen:

a) nach Carius:

0,2070 g Subst. 0,0987 g Ag Cl

$C_{17}H_{15}O_2Cl$ (286,7); Ber.: 12,3 % Cl

Gef.: 11,8 % Cl

b) C, H-Bestimmung (mit Pb Cr O_4):

0,1256 g Subst. 0,3280 g CO_2 0,0608 g H_2O

$C_{17}H_{15}O_2Cl$ (286,7); Ber.: C = 71,16 %; H = 5,27 %

Gef.: C = 71,22 %; H = 5,41 %

17. Verhalten der gechlorten Säure gegen Alkalien.

Uebergießt man die gechlorte Säure mit kalter verdünnter Natronlauge und schüttelt um, so löst sich zunächst

die Säure in der Natronlauge klar auf. Nach etwa 1 Minute tritt eine Trübung auf, die sich allmählich verstärkt. Beim Erwärmen bemerkt man den Geruch von Benzaldehyd, der durch Kochen im Wasserstoffstrom abdestilliert und als Semicarbazon nachgewiesen wurde. Der Kohlenwasserstoff Diphenylbutadien, der nach Umkristallisieren aus Alkohol durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde, wurde abfiltriert, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand mit Essigsäureanhydrid einmal aufgekocht und mit Sodalösung behandelt. Der sodaunlösliche Teil wurde abfiltriert und schmolz nach Umkristallisieren bei 112°. Mischschmelzpunkt mit Lakton II b ergab keine Depression. Die Sodalösung enthielt noch geringe Mengen nicht näher untersuchter, stark ungesättigter Anteile (Phenylisocrotonsäure?).

18. Reduktion der gechlorten Säure.

Die Säure wurde mit aktiviertem Aluminium in feuchter ätherischer Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann wurde die ätherische Lösung samt dem Schlamm von den Aluminiumspänen abgegossen und mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Nach Verdunsten des Äthers und einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolz die erhaltene chlorfreie Säure bei 124/25°. Der Mischschmelzpunkt mit Benzylphenylisocrotonsäure ergab keine Depression.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich an dieser Stelle für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank aus.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Schenck, II. Assistenten am hiesigen Institute, ausgeführt, wofür ich ihm noch meinen besonderen Dank ausspreche.

Lebenslauf.

Ich, Hans Ernst Karl Ludwig Theodor Buschmann, wurde als Sohn des Amtsgerichtsrats Paul Buschmann und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Lorenz, am 29. September 1902 in Rostock geboren und evangelisch-lutherisch getauft. Nach dreijährigem Besuch einer Vorschule kam ich Ostern 1912 auf das Realgymnasium zu Bützow, wo ich Ostern 1921 mein Abiturientenexamen bestand. Zum S.-S. 1921 ging ich zum Studium der Chemie nach München auf die technische Hochschule, ab S.-S. 1923 setzte ich meine Studien auf der Universität Rostock fort. Im W.-S. 1923/24 bestand ich das erste, im S.-S. 1925 das zweite chemische Verbandsexamen. Hieran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.